

Gdańsk, 16 grudnia 2024

Recenzja pracy doktorskiej zatytułowanej:
„Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewowych
aluminium z zastosowaniem związków fluorokompleksowych
metali grup przejściowych”

Autor: mgr inż. Eryk Gralak

Promotor: dr hab. inż. Juliusz Winiarski

Jednostka naukowa: Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej

Dyscyplina naukowa: inżynieria chemiczna

Ocena edytorska

Przedstawiona do oceny praca doktorska Pana mgr inż. Eryka Gralaka to 143 stronicowy manuskrypt, który ma klasyczny układ obejmujący część teoretyczną, po której następuje opis metodyki badań i sformułowanie hipotez i celów naukowych. Druga część pracy doktorskiej ma charakter eksperymentalny zakończony wnioskami końcowymi oraz spisem literatury. Praca zredagowana jest z należytą starannością. Niestety niektóre zdjęcia i wykresy są mało czytelne powodując określone trudności w lekturze pracy. Mały rozmiar czcionki opisującej współrzędne i jednostki na osiach powodują także spore trudności w analizie wykresów.

Geneza pracy

Pan mgr inż. Eryk Gralak jest pracownikiem firmy Heiche Polska Sp. z o.o., która jest częścią HEICHE GOUP, której profil działalności związany jest z inżynierią powierzchni. Podstawowe oferowane technologie w Heiche Polska Sp. z o.o. to elektrolityczne nakładanie powłok cynkowych i cynkowo-niklowych. Drugą ważną oferowaną technologią jest pasywacja stopów aluminium, stopów magnezu oraz stali. W firmie prowadzone są procesy anodowania i impregnacji stopów aluminium. Praca doktorska Pana mgr inż. Eryka Gralaka zatytułowana: „Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewowych aluminium z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych” ściśle związana jest z profilem produkcyjnym firmy zatrudniającej.

Ocena merytoryczna

Warstwy konwersyjne to dobrze znana technologia zwiększająca odporność stopów aluminium na korozję. Historycznie warstwy konwersyjne uzyskiwane były na bazie kąpeli chromianowych. Wytworzone warstwy chromianowe pozwalają uzyskać pożądaną twardość. Zapewniają także odpowiednią adhezję powłok polimerowych. Warto zauważyć, że systemy warstw konwersyjnych na bazie chromu sześciowartościowego są stosowane od ponad 80 lat. W procesie chromianowania, aniony chromianowe redukowane są do tlenków chromu (III), które wbudowują się w strukturę tlenku aluminium, tworząc warstwę konwersyjną. W powstałej warstwie znajdują się resztkowe aniony chromianowe, które w przypadku uszkodzenia warstwy pasywnej powodują następczą repasywację. Obecnie ze względu na toksyczne i rakotwórcze działania związków chromu(VI) stosowanie chromianowania jest eliminowane. Przepisy administracyjne, np. rozporządzenie REACH UE nr 1907/2006 lub ostateczna norma OSHA z 2006 r. narzucają drastyczne ograniczenia na ten typ obróbki chemicznej. Dlatego zaistniała pilna potrzeba znalezienia alternatywnych technologii, które byłyby bardziej przyjazne dla środowiska, jednocześnie zapewniając porównywalną ochronę przed korozją i efektywną adhezję. Naturalnym zamiennikiem anionów chromianowych były aniony nadmanganowe, które redukując się transformują się do tlenku manganu. Niestety ten typ obróbki zwiększa podatność stopów aluminium na korozję wżerową. Problem opracowania nowych ekwiwalentnych kąpeli konwersyjnych nie jest problemem trywialnym, gdyż zwykle uzyskanie zadawalającej odporności korozyjnej związane jest z pogorszeniem charakterystyk mechanicznych i odwrotnie uzyskanie zadawalającej twardości i przyczepności nie idzie w parze z własnościami antykorozyjnymi.

W ostatnich dekadach opracowano kilka technologii, które zostały zaimplementowane w praktyce. Najbardziej efektywnymi są procesy chromianowania na bazie Cr(III) z modyfikatorami będącymi fluorokompleksami cyrkonu i tytanu. Warstwy konwersyjne na bazie Zr i/lub Ti należą do najważniejszych alternatywnych systemów, które jako jedne z pierwszych osiągnęły poziom dojrzałości do wykorzystania komercyjnego. Krótkie czasy przetwarzania, cienkowarstwowe konwersje sprawiły, że są one atrakcyjne do zastosowań na dużą skalę.

Opublikowano wiele prac naukowych i patentów, które dostarczają informacji o właściwościach warstw i warunkach wstępnej obróbki. Typowe kąpiele konwersyjne zawierają kompleksy heksafluorometalanowe (np. H_2ZrF_6 , $Na_2 ZrF_6$, H_2TiF_6 , itp.), kwasy nieorganiczne do regulacji pH i dodatki w celu zmodyfikowania kinetyki tworzenia filmu lub właściwości adhezyjnych. Jony fluorkowe działają jednocześnie jako aktywatory powierzchni. Lekko kwaśne warunki (tj. $pH \sim 4$, temperatura pokojowa) i czas zanurzenia od 2 do 5 minut zapewniają w praktyce dobrze ukształtowane warstwy konwersyjne. Nukleacja i wzrost warstw zaczynają się głównie na wytraceniach uwodnionych tlenków metali, głównie ZrO_2 . Uzyskiwane grubości warstw mieszczą się w zakresie grubości od 50 do 100 nm, w zależności od parametrów wytwarzania. Szczegóły technologiczne tego procesu zostały opisane w szeregu publikacji. Szczególnie cenny jest opublikowany w roku 2018 raport na temat systemów konwersyjnych na bazie chromu III oraz Zr i Ti autorstwa Miloševa i Frankela (2018). Przeanalizowali oni dużą liczbę prac naukowych, kładąc nacisk na ochronę antykorozyjną i przyczepność warstwy wierzchniej.

Obecnie uważa się, że chrom trójwartościowy stał się standardową alternatywą dla warstw na bazie chromianu i jest to dojrzała, aprobowana i wykorzystywana w praktyce

technologia. Dlatego w pracy doktorskiej mgr inż. Eryka Gralaka zatytułowanej „Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewowych aluminium z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych” nie doszukiwałem się przełomowych oryginalnych aspektów nowości. Praca ta charakter aplikacyjny i związana jest z opracowaniem formuł kąpeli konwersyjnych możliwych do wykorzystania w firmie Heiche Polska Sp. z o.o. Moje przewidywania zostały potwierdzone na stronie 38 pracy, na której zostały sformułowane hipotezy naukowe i cel pracy.

Celem naukowym pracy było:

- Dobór składu chemicznego kąpeli do pasywacji aluminium, obejmujący opracowanie podstawowego składu kąpeli, tzw. bazy, oraz określenie zakresu stężeń dodatkowo wprowadzonych fluorokompleksów metali przejściowych oraz pozostałych dodatków.
- Dobór parametrów procesu pasywacji i przeprowadzenie prób na wybranych stopach aluminium.
- Znalezienie kluczowych powiązań pomiędzy warunkami prowadzenia procesu pasywacji, a właściwościami użytkowymi otrzymanych warstw konwersyjnych.
- Określenie roli składników kąpeli do pasywacji w procesie tworzenia warstwy konwersyjnej na wybranych stopach aluminium.
- Scharakteryzowanie mikrostruktury i składu chemicznego wybranych stopów aluminium. Zbadanie wpływu mikrostruktury stopów na proces tworzenia warstw, morfologię, skład chemiczny i własności użytkowe otrzymanych warstw konwersyjnych.

Pierwszy etap badań polegał na opracowaniu receptury bazowej z odpowiednimi dodatkami heksafluorokompleksów cyrkonu, tytanu, kobaltu i wanadu. Została także przyjęta stała, niezmienna procedura wytwarzania warstw konwersyjnych obejmująca warunki czasowe przebywania w kąpeli oraz warunki temperaturowe.

Składy obrabianych materiałów, jakimi były stopy aluminium A1231, A1226 zostały przeanalizowane metodą EDXS. Na bazie otrzymanych wyników Doktorant postulował tworzenie się szeregu warstw międzymetalicznych. Jaka jest wiarygodność analizy tego typu? Wykonana została także analiza mikroskopowa SEM przekrojów poprzecznych w trybie elektronów wtórnych. Interesuje mnie relacja pomiędzy grubością przekroju poprzecznego a wielkością sondy?

Poszczególne otrzymane z różnych kąpeli warstwy konwersyjne wizualizowane były metodą skaningowej spektroskopii elektronowej (SEM). Skład wierzchni oceniany był metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS).

Obrazowanie SEM jest niesłychanie trudne do oceny, tym bardziej gdy dysponuje się jedynie skalą szarości. Na jakiej zasadzie wybierano reprezentatywne fragment warstw do analizy mikroskopowej. Czy otrzymane powiększenia i ich dyskusja charakteryzują całe wzorce, czy też mają charakter oceny lokalnej. Pragnę zauważyć, że metody dyspersji rentgenowskiej (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) dają wiarygodne rezultaty w przypadku krystalicznych obiektów. W przypadku amorficznym wyniki EDXS są niejednoznaczne i wątpliwe.

Doceniam wykorzystanie techniki XPS do oceny wpływu składników kąpeli na skład wierzchni warstw konwersyjnych. Zgadzam się, że kluczową rolę odgrywa cyrkon i tytan, które dominują w wytworzonych warstwach. Zaskoczeniem jest jednak niewykrywalność kobaltu i wanadu w warstwach konwersyjnych. W tym miejscu brakuje mi jedynie pomiaru twardości lub mikrotwardości otrzymanych warstw konwersyjnych. Te pomiary były by doskonałym uzupełnieniem interpretacyjnym pomiarów XPS.

Odporność antykorozyjna warstw konwersyjnych oceniana była elektrochemicznie przez wykorzystanie metody polaryzacji liniowej i głębokiej polaryzacji tafelowskiej. Pomiary wykonywane były w trójelektrodowym układzie elektrochemicznym. Czy krzywe polaryzacyjne mają charakter tafelowski? Przecież badane stopy były w stanie pasywnym. W pewnych warunkach i dla określonych dodatków metali przejściowych potencjał korozyjny ulegał dryftowi jaka jest przyczyna takiego zachowania? Czy pomiary stałoprądowe mają charakter destrukcyjny?

Nie mam uwag i pytań do badań ekspozycyjnych w komorze korozyjnym. Testy korozyjne zostały wykonane zgodnie z odpowiednimi normowymi procedurami, a otrzymane wyniki choć mają charakter jakościowy są wartościowe i obiektywne.

Ważnym, wartościowym uzupełnieniem badań i testów laboratoryjnych warstw konwersyjnych były testy na prawdziwej linii technologicznej. Te badania przedwdrozeniowe wymagały przeskalowania czasów poszczególnych operacji technologicznych takich jak np. płukanie, odtłuszczenie, dekapowanie, pasywacja i suszenie. Ustalenia warunków temperaturowych w wannach oraz warunków mieszania i przepływu kąpeli. Do badań technologicznych wytypowano najbardziej obiecującą pod względem korozyjnym kąpiel 480 ppm Cr^{3+} + 600 ppm Zr^{4+} , + 100 ppm HF + 10 ppm V^{5+} . Proces technologiczny był sterowany i monitorowany automatycznie. Detale po przeprowadzonym cyklu technologicznym i obróbce zostały ocenione pozytywnie. Jest to wymierny praktyczny wskaźnik przeprowadzonych prac laboratoryjnych. Prace recepturowe i optymalizacyjne doprowadziły do pozytywnych wyników technologicznych. Z technologicznego punktu widzenia niepokojąca jest informacja o niestabilności badanej kąpeli.

Rekomendacja

Oceniana praca ma typowy charakter preparatywny i optymalizacyjny, a przedstawione badania stanowią pogłębione studium wytwarzania warstw konwersyjnych na bazie kąpeli zawierających Cr(III) z modyfikatorami z grupy metali przejściowych. Wytypowana kąpiel w warunkach technologicznych na linii produkcyjnej zapewniła wytworzenie warstw konwersyjnych o pożądanych własnościach fizykochemicznych. Z punktu widzenia firmy Heiche Polska Sp. z o.o. uzyskane wyniki mają niepodważalną wartość praktyczną. Wykonane badania i testy mają naturę przedwdrozeniową co odpowiada profilowi doktoratów wdrożeniowych.

W oparciu o powyższe stwierdzam, że praca Pana mgr inż. Eryk Gralaka spełnia wszystkie wymagania prawne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim. W związku z tym składam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przeprowadzenie dalszych etapów zmierzających do nadania stopnia doktora nauk technicznych Panu mgr inż. Erykowi Gralakowi.